

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月22日
Date of Application:

出願番号 特願2004-014454
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-014454]

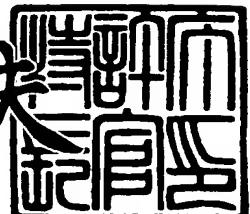
出願人 東ソ一株式会社
Applicant(s):

Mayumi TAKAMORI, et al
NOVEL ORGANOMETALLIC IRIDIUM
April 20, 2004
Mark Boland
(202) 293-7060
Q80999
5 of 5

2004年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



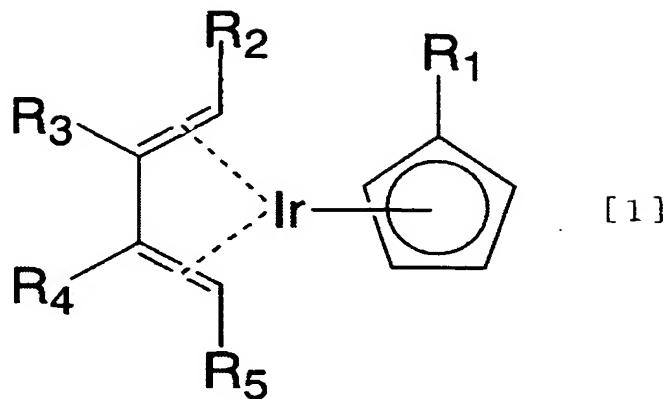
【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-1285
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07F 15/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市相武台2-5-14-306
 【氏名】 高森 真由美
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区六角橋5-21-33-205
 【氏名】 大島 憲昭
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県海老名市上今泉3丁目2番6号レオパレスサンブリッジ
 IV207号室
 【氏名】 河野 和久
【特許出願人】
 【識別番号】 000003300
 【氏名又は名称】 東ソーリ株式会社
 【代表者】 土屋 隆
 【電話番号】 (03)5427-5134
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-120109
 【出願日】 平成15年 4月24日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003610
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 [1]

【化1】

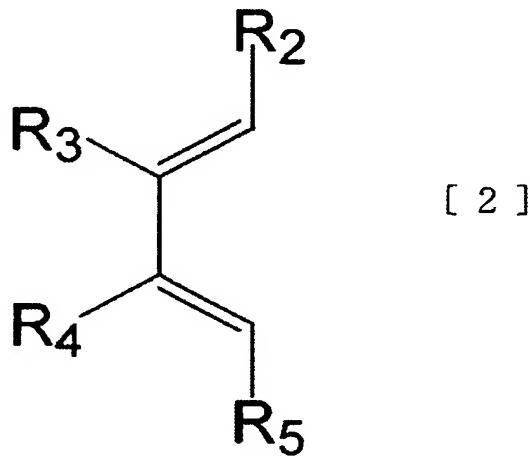


[式中 R₁ は低級アルキル基を示し、R₂、R₃、R₄、及びR₅ は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、または低級アルキル基を示す。但し、R₁、R₂、及びR₄ がメチル基で、かつR₃ 及びR₅ が水素の場合を除く。] で表されることを特徴とする有機イリジウム化合物。

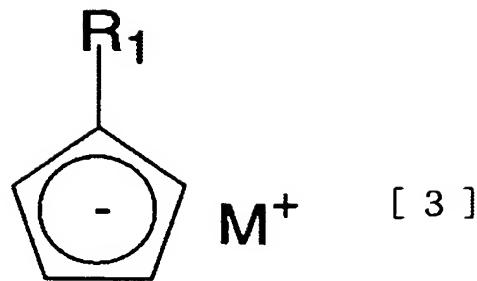
【請求項 2】

イリジウム化合物、一般式 [2] で表わされるブタジエン誘導体、及び一般式 [3] で表わされるシクロペンタジエン誘導体を反応させることを特徴とする、一般式 [1] で示される有機イリジウム化合物の製造方法。

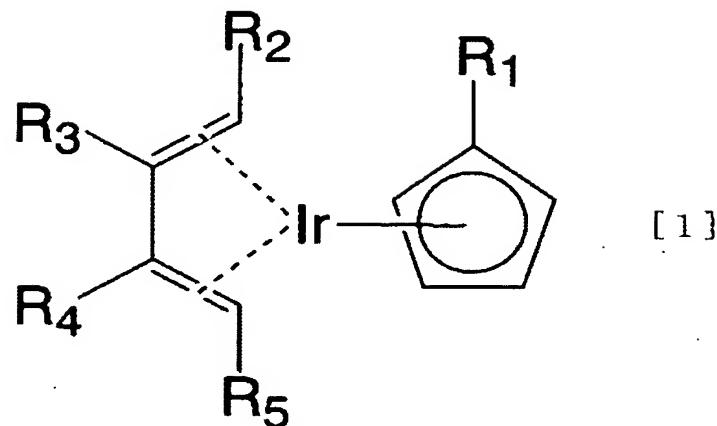
【化2】



【化3】



【化4】

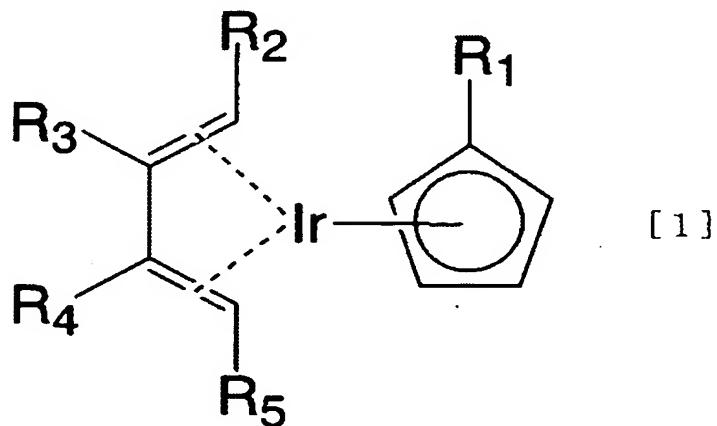


[式中 R_1 は低級アルキル基を示し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、または低級アルキル基を示す。またMはアルカリ金属を示す。但し、 R_1 、 R_2 、及び R_4 がメチル基で、かつ R_3 及び R_5 が水素の場合を除く。]

【請求項3】

一般式 [1] で示される有機イリジウム化合物を原料とすることを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法。

【化5】



[式中 R_1 は低級アルキル基を示し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、

または低級アルキル基を示す。但し、R₁、R₂、及びR₄がメチル基で、かつR₃及びR₅が水素の場合を除く。]

【請求項4】

CVD法を用いることを特徴とする、請求項3に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機イリジウム化合物、その製造方法、及び膜の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は基板表面にイリジウム含有薄膜を製造するための材料となりうる、有機金属化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の集積回路は、そのさらなる高集積化、高密度化を可能にするため、比誘電率の大きい強誘電体材料が盛んに検討されている。具体的にはコンデンサー材料としてTa₂O₅、あるいはBST ((Ba, Sr) TiO₃) 等が検討されており、これらコンデンサーの電極材料としてルテニウム、白金、イリジウム等の貴金属薄膜、またはこれらの貴金属の酸化物薄膜が必要となる。特にイリジウムおよびイリジウム酸化物は今後の電極材料の中心になると注目されている。イリジウムおよびイリジウム酸化物薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、化学気相蒸着法 (CVD法) が用いられている。特に、CVD法は均一な皮膜を製造しやすい上にステップカバレッジ (段差被覆能) に優れることから、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる為に今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられる。

【0003】

このCVD法を用いて薄膜を形成させるための原料物質としては、金属化合物の中でも融点が低く取り扱いが容易である有機金属化合物が適していると考えられる。従来、イリジウムまたはイリジウム酸化物薄膜を析出させる為の有機金属化合物としては、トリス(ジピバロイルメタナート)イリジウムやトリス(アセチルアセトナート)イリジウムやシクロペンタジエニル (1, 5-オクタジエン)イリジウムなどが検討されている。これらのイリジウム化合物は大気中の安定性が高く、毒性も無いことからCVD原料としての適性を有するものの、常温では固体であり、原料の気化および基盤への輸送が困難になるという問題点がある。

【0004】

そこで最近では融点の低いイリジウム化合物についての研究が活発に行われている。このイリジウム含有有機金属化合物の低融点化の手法としては、シクロペンタジエン環の少なくとも一つの水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基で置換した化合物とするものがある。例えば、シクロペンタジエン誘導体として、エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムが開示されている (例えば特許文献1参照)。この金属化合物は常温で液体であり、その融点もシクロペンタジエニル (1, 5-オクタジエン)イリジウムに比して低いことから、CVD法に適用する原料物質として必要な特性を具備するものであるとされている。しかしこの化合物は安定性が極めて高いことから錯体の分解温度が高く、必然的に成膜時の基盤温度を高くする必要があり、またイリジウム酸化膜が生成しにくいというという問題点を抱えていた。

【0005】

また、シクロペンタジエニル (ブタジエン)イリジウムも室温で固体であり、原料の気化および基盤への輸送の問題点がある (例えば非特許文献1参照)。これまでに室温で液体の優れた気化特性を示すイリジウム錯体の合成報告例はない。

【0006】

【特許文献1】特開平11-29288号公報

【0007】

【非特許文献1】L. A. ORO, Inorg. Chem. Acta, 21, L6
(1977)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記技術上の問題点に鑑みてなされたものである。即ち、CVD法により基板上にイリジウムまたはイリジウム酸化物からなる薄膜を形成させる為の有機金属化合物に関する、融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

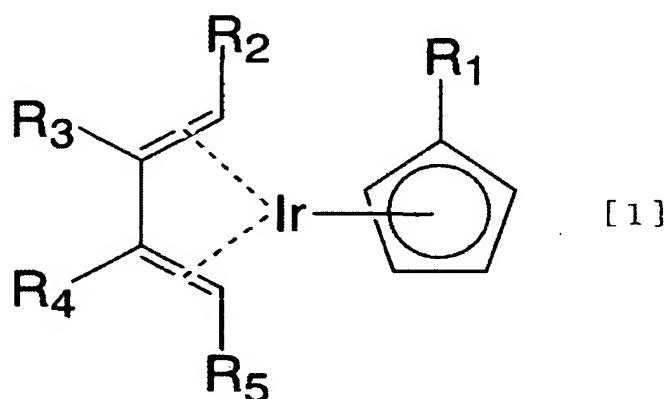
本発明者らは、先の課題を解決すべく検討を重ねた結果、シクロペントジエニル環に低級アルキル基を導入することで分解温度を下げられることを見出し、室温で液体の融点を示し、良好な気化特性、分解特性を有する新規なイリジウム化合物、即ちシクロペントジエン誘導体が一つ結合し、ブタジエン誘導体が一つ配位した新規なイリジウム化合物を開発するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、一般式 [1]

【0011】

【化1】



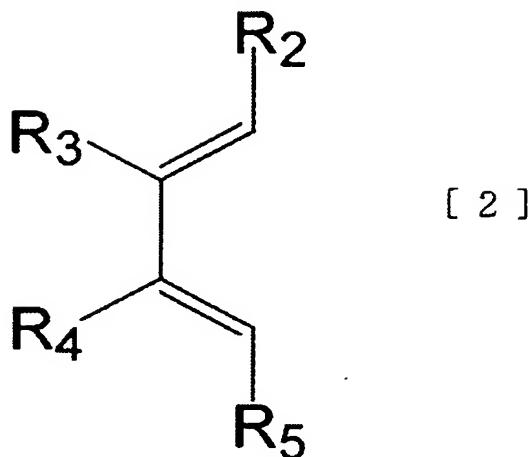
[式中R₁は低級アルキル基を示し、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、同一または相異なって水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコキカルボニル基、または低級アルキル基を示す。但し、R₁、R₂、及びR₄がメチル基で、かつR₃及びR₅が水素の場合を除く。]で表されることを特徴とする有機イリジウム化合物である。

【0012】

また本発明は、イリジウム化合物、一般式 [2] で表わされるブタジエン誘導体、及び一般式 [3] で表わされるシクロペントジエン誘導体を反応させることを特徴とする、一般式 [1] で示される有機イリジウム化合物の製造方法である。

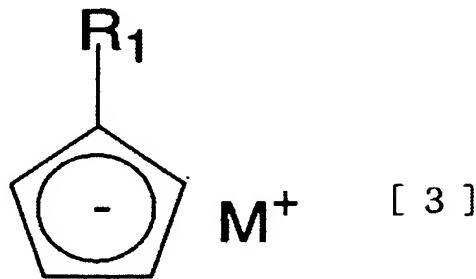
【0013】

【化2】



【0014】

【化3】



[式中R₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、前記と同様を示す。Mはアルカリ金属を示す。]

さらに本発明は、一般式〔1〕で示される有機イリジウム化合物を原料とすることを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法である。以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0015】

最初に本明細書で用いられる用語の定義ならびにその具体例について説明する。本明細書中に記述の「低級」なる用語は特に断らない限り、この語が付与された基に於いて、炭素数1個以上6個以下の直鎖状、分岐状、または環状の炭化水素基を含有するものであることを示す。

【0016】

よってR₁、R₂、R₃、R₄、またはR₅において用いられる低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル（アミル）基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピルエチル基、およびシクロブチルメチル基等があげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基である。

【0017】

また、 R_2 、 R_3 、 R_4 、または R_5 において用いられる低級アルコキシ基としては、具体的に例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、1-メチルブチルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、3-メチルブチルオキシ基、1,2-ジメチルブロピルオキシ基、ヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、1-エチルプロピルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、1,2-ジメチルブチルオキシ基、1,3-ジメチルブチルオキシ基、2,3-ジメチルブチルオキシ基、1,1-ジメチルブチルオキシ基、2,2-ジメチルブチルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基等が挙げられる。より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基である。

【0018】

R_2 、 R_3 、 R_4 、または R_5 において用いられる低級アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、シクロプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。より好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基またはシクロプロポキシカルボニル基である。

【0019】

R_2 、 R_3 、 R_4 、または R_5 において用いられる低級アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、1-メチルプロピルカルボニル基、イソバレリル基、ペンチルカルボニル基、1-メチルブチルカルボニル基、2-メチルブチルカルボニル基、3-メチルブチルカルボニル基、1-エチルプロピルカルボニル基、2-エチルプロピルカルボニル基等を挙げることが出来る。より好ましくはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基である。

【0020】

また、 R_2 、 R_3 、 R_4 、または R_5 においては上記した低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基および低級アシル基の他に、同一または異なって水素原子またはハロゲン原子が好ましく用いられる。ハロゲン原子の具体的な例として、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられ、より好ましくはフッ素および塩素である。

【0021】

以上のような R_1 ～ R_5 が例示されるが、その中でも R_1 は炭素数1～3のアルキル基が好ましい。一方、 R_2 ～ R_5 は水素又は低級アルキル基が好ましく、特に水素又は炭素数1～3のアルキル基が更に好ましい。一般式[1]で表わされる具体的化合物として(エチルシクロペンタジエニル)(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)イリジウムを例示することができる。

【0022】

一般式[1]で表されるイリジウム化合物は、前述のようにイリジウム化合物、一般式[2]で表わされるブタジエン誘導体、及び一般式[3]で表わされるシクロペンタジエン誘導体を反応させることにより製造することができる。

【0023】

用いられるイリジウム化合物としては、例えば無機イリジウム化合物または有機イリジウム化合物があげられ、特にイリジウムのハロゲン化物などを例示することができる。具体的には、塩化イリジウム(I II)水和物、ヘキサクロロイリジウム(I V)酸水和物、ヘキサクロロイリジウム(I II)酸水和物、ヘキサクロロイリジウム(I II)酸ナトリウム水和物、ヘキサクロロイリジウム(I V)酸ナトリウム水和物、ヘキサクロロイリジウム(I V)酸カリウム水和物、ヘキサクロロイリジウム(I I I)酸カリウム水和物、臭化イリジウム(I II)水和物、トリス(オキサラト)イリジウム(I II)酸カリウム水和物、ヘキサクロロイリジウム(I V)酸アンモニウム水和物、クロロペンタア

ミニイリジウム（III）塩化物水和物、ジクロロテトラキス（シクロオクテン）ニイリジウム、ジクロロビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニイリジウム、ジブロモテトラキス（シクロオクテン）ニイリジウム、クロロテトラキス（エチレン）イリジウム、ジクロロテトラキス（エチレン）ニイリジウム等を例示することができる。

【0024】

その中でも好ましくは、塩化イリジウム（III）水和物、ヘキサクロロイリジウム（IV）酸水和物、ヘキサクロロイリジウム（IV）酸ナトリウム水和物、ヘキサクロロイリジウム（IV）酸アンモニウム水和物、ジクロロテトラキス（シクロオクテン）ニイリジウム、ジクロロテトラキス（エチレン）ニイリジウムであり、更に好ましくは、ヘキサクロロイリジウム（IV）酸ナトリウム水和物、ジクロロテトラキス（シクロオクテン）ニイリジウム、ジクロロテトラキス（エチレン）ニイリジウムである。

【0025】

また一般式[3]においてMはアルカリ金属を示すが、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどが例示され、好ましくはリチウム、ナトリウムである。また一般式[2]で表わされるブタジエン誘導体及び一般式[3]で表わされるシクロペントジエン誘導体の中でも、置換基として前述のような好ましいR₁～R₅を有するものが好ましい。

【0026】

反応の順序には特に限定はなく、順次反応させても、また1度に反応させてもよいが、好ましくは、まずイリジウム化合物と一般式[2]で表わされるブタジエン誘導体とを反応させ、次いでその生成物に対し一般式[3]で表わされるシクロペントジエン誘導体を反応させるという方法を例示することができる。後処理は特に限定しないが、一般的な方法として、反応終了後の混合液を濃縮し、得られる混合物からペンタン、ヘキサン、エーテル等の有機溶媒で目的物を抽出した後にアルミナを担体とし、適当な有機溶媒を溶離液としてカラムクロマトグラフィーを行うことにより、目的とする本発明のイリジウム化合物を得ることが出来る。

【0027】

一般式[1]で示される化合物を用いたイリジウム含有膜の製造方法は特に限定しないが、例えばCVD法を用いても良く、原子層蒸着法（A t o m i c L a y e r D e p o s i t i o n法：ALD法）を用いても良く、またスピンドル法などを用いても良い。また本発明の一般式[1]で示されるイリジウム化合物を用いて膜形成をする場合、基板上への原料供給方法は特に限定しないが、たとえばバブリング法を用いても良く、リキッドインジェクション法を用いても良い。さらに本発明においてCVD法またはALD法により膜を製造する場合、原料となる有機イリジウム化合物はそのまま用いても良く、また有機溶媒に溶解した有機イリジウム化合物溶液として用いても良い。

【0028】

ここで用いられる有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、グライム、ジグライム、トリグライム、ターシャリーブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ベンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類が挙げられるが特に限定されるものではない。例えばこれらの群から選ばれる一種または二種以上のものが用いられる。

【発明の効果】

【0029】

本発明のイリジウム化合物は室温で液体であり、CVD原料として用いた場合にはガス

バプリングにより定量的に供給できる。また、従来の材料よりも低温で熱分解することができるので基板上にステップカバレッジに優れるIr含有薄膜を形成することが出来る。このように本発明のイリジウム化合物から量産性に優れたCVD法でIr薄膜を形成することができる。

【実施例】

【0030】

次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0031】

実施例1 <(エチルシクロペンタジエニル) (2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン) イリジウムの合成および熱分解特性>

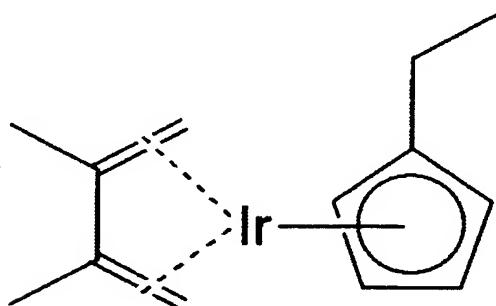
クロロビス(2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン)イリジウムは、G. Winkh aus and H. Singer, Chem. Ber. 99, 3610 (1966) を参考に合成を行った。即ち、エタノール20ml、水10mlにヘキサクロロイリジウム(IV)酸ナトリウム六水和物1.7gおよび2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン2.7mlを加え、40℃加温下23時間反応させた。冷却後、析出物をろ過、乾燥し、クロロビス(2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン)イリジウム283mgを得た。

【0032】

THF 7ml中で、クロロビス(2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン)イリジウム0.28gを加え、反応フラスコを-78℃に冷却し、リチウムエチルシクロペンタジエニド0.17gのTHF溶液15mlを添加した。-78℃で5分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、1.5時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液についてアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー(溶離液；ヘキサン)を行い、目的物である(エチルシクロペンタジエニル)(2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン)イリジウムを159mg得た。

【0033】

【化4】



¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, δ ppm)

5.01 (t, J=2.0Hz, 2H), 4.97 (t, J=2.0Hz, 2H), 2.43 (d, J=1.5Hz, 2H), 2.36 (q, J=7.5Hz, 2H), 3.16 (s, 6H), 1.11 (t, J=7.5Hz, 3H), -0.05 (d, J=1.5Hz, 2H)。

IR (neat, cm⁻¹)

810, 1035, 1375, 1450, 2970

MS (GC/MS, EI)

¹⁹I NMRでの(2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン)(エチルシクロペンタジエニル)イリジウムの分子イオンピーク; m/z 365

橙色油状物。

【0034】

(分解特性)

得られた(エチルシクロペンタジエニル)(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)イリジウムについて、分解特性を以下のように調べた。

分解特性測定条件

測定方法：入力補償示差走査熱量測定(DSC)

測定条件： 参照 アルミナ

不活性ガス 窒素 50 ml/min

昇温 10 °C/min

結果を図1に示す。図からも明らかなように、本発明のイリジウム化合物は、後述の比較例と比較して、分解温度がより低温側へシフトしていることがわかる。特に分解開始温度が低温側にシフトしていることがわかる。

【0035】

比較例1<(エチルシクロペンタジエニル)(1,5-シクロオクタジエン)イリジウムの分解特性>

既知化合物(エチルシクロペンタジエニル)(1,5-シクロオクタジエン)イリジウムについて、分解特性を実施例1と同様に調べた。結果を図2に示す。図からも明らかなように、この既知化合物は、実施例1に記載の本発明の化合物と比較して分解温度、特に分解開始温度がより高温側であった。

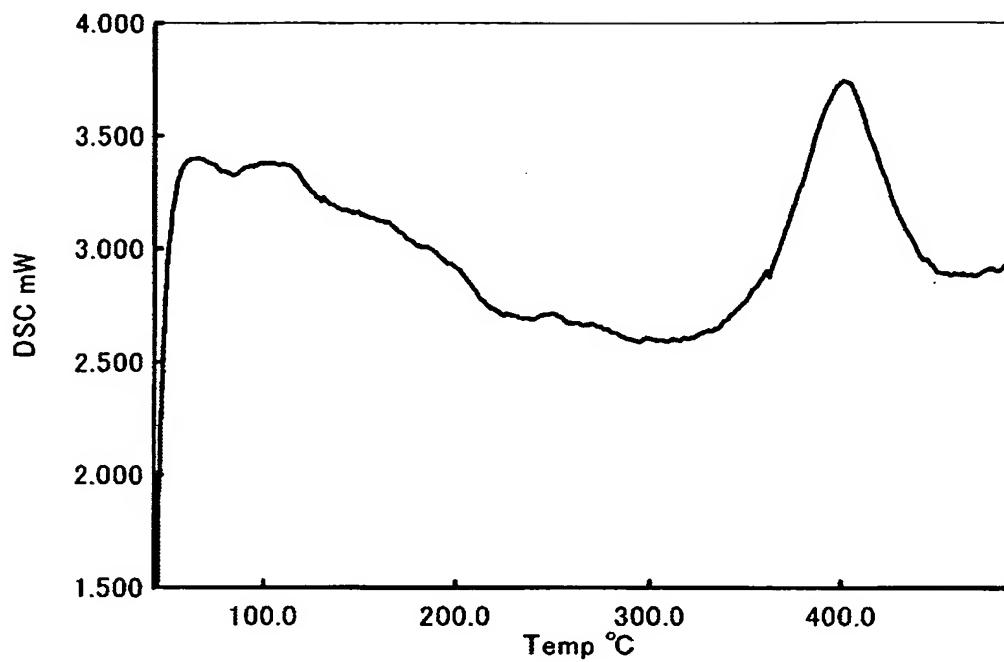
【図面の簡単な説明】

【0036】

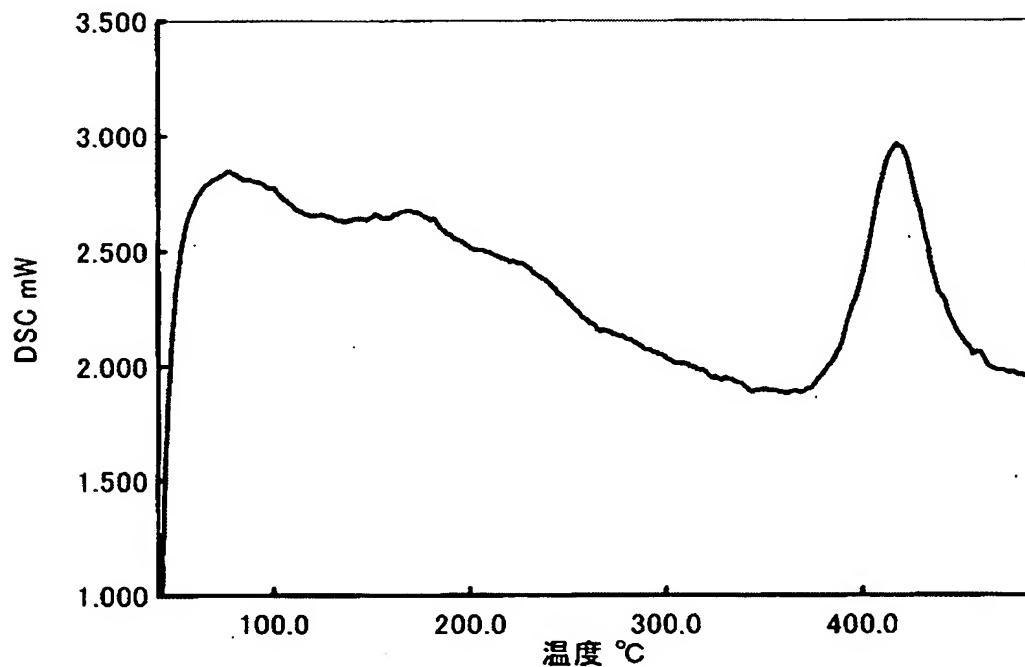
【図1】実施例1で得られたDSC曲線を示す図である。

【図2】比較例1で得られたDSC曲線を示す図である。

【書類名】図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

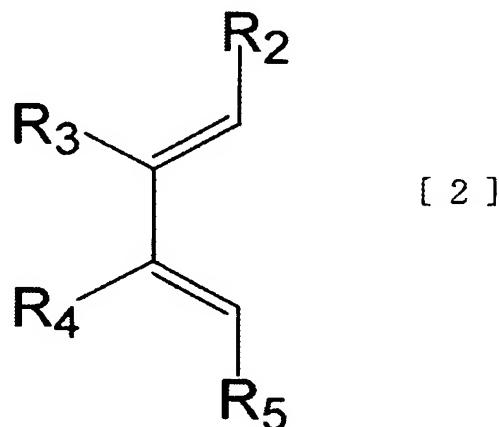
【要約】

【課題】CVD法により基板上にイリジウムまたはイリジウム酸化物からなる薄膜を形成させる為の有機金属化合物に関して、融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物を提供する。

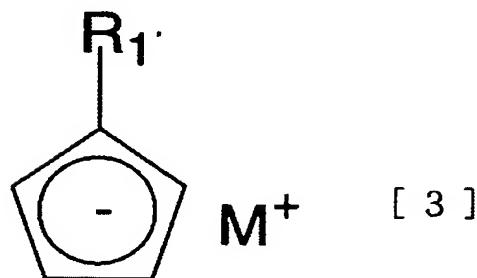
【解決手段】

イリジウム化合物、一般式 [2] で表わされるブタジエン誘導体、及び一般式 [3] で表わされるシクロペンタジエン誘導体を反応させ、一般式 [1] で示される有機イリジウム化合物を得る。

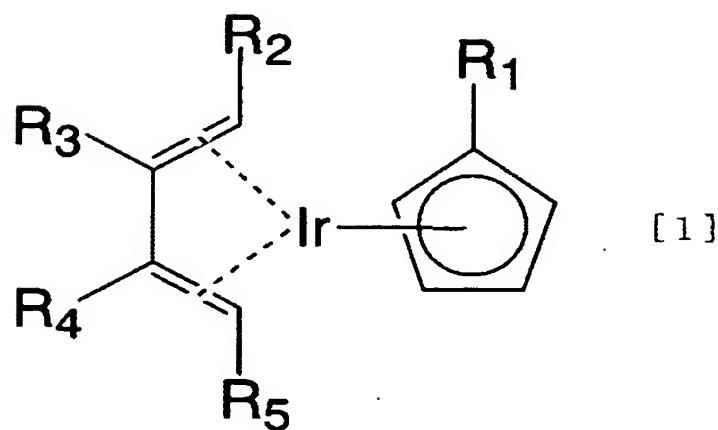
【化1】



【化2】



【化3】



[式中R₁は低級アルキル基を示し、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、同一または相異なる

出証特2004-3029029

って水素、ハロゲン、低級アシル基、低級アルコキシ基、低級アルコキシカルボニル基、または低級アルキル基を示す。またMはアルカリ金属を示す。但し、R₁、R₂、及びR₄がメチル基で、かつR₃及びR₅が水素の場合を除く。]

この有機イリジウム化合物を原料として、イリジウム含有膜を製造する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-014454
受付番号	50400105355
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 1月22日
-------	-------------

特願 2004-014454

出願人履歴情報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 2003年 4月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県周南市開成町4560番地
氏 名 東ソ一株式会社